



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 1/00, 185/00, B01J 35/02		A1	(11) 国際公開番号 WO99/28393
			(43) 国際公開日 1999年6月10日(10.06.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05374		魚谷信夫(UOTANI, Nobuo)[JP/JP] 〒290-0035 千葉県市原市五井西5-10-3 Chiba, (JP)	
(22) 国際出願日 1998年11月30日(30.11.98)		大久保隆(OHKUBO, Takashi)[JP/JP] 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東5-2-1-201 Chiba, (JP)	
(30) 優先権データ		(74) 代理人	
特願平9/331614	1997年12月2日(02.12.97)	JP	弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio)
特願平10/135550	1998年5月18日(18.05.98)	JP	〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号
60/094,492	1998年7月29日(29.07.98)	US	サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(72) 発明者 ; および		添付公開書類 国際調査報告書	
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大森将弘(OHMORI, Masahiro)[JP/JP] 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東5-2-1-103 Chiba, (JP)			
中村英則(NAKAMURA, Hidenori)[JP/JP] 〒213-0004 神奈川県川崎市高津区諏訪2-1-56 Kanagawa, (JP)			
村瀬典子(MURASE, Noriko)[JP/JP] 〒266-0017 千葉県千葉市緑区生実町2857-13 Chiba, (JP)			
(54)Title: PHOTOCATALYTIC OXIDE COMPOSITION, THIN FILM, AND COMPOSITE			
(54)発明の名称 光触媒性酸化物含有組成物、薄膜および複合体			
(57) Abstract			
A composition comprising photocatalytic oxide particles, a solvent-soluble zirconium compound, and a solvent. Preferably the photocatalytic oxide is titanium oxide with an average particle diameter ranging from 0.005 to 0.3 μm and the zirconium compound is added in an amount ranging from 3 to 200 parts by weight is terms of ZrO_2 to 100 parts by weight of the oxide particles. A composite composed of a photocatalytic thin film and a substrate is obtained by coating the substrate surface with the above composition, followed by curing.			

(57)要約

光触媒能を有する酸化物粒子、溶媒可溶性ジルコニウム化合物および溶媒を含有する組成物。好ましい組成物においては、光触媒能を有する酸化物が酸化チタンであり、該酸化物粒子の平均粒子径が0.005~0.3 μ mの範囲であり、また、ジルコニウム化合物は光触媒能を有する酸化物粒子100重量部に対し、 ZrO_2 に換算して3~200重量部用いられる。上記組成物を基材表面に塗布し、硬化することによって光触媒能を有する薄膜と基材との複合体が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GB	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明 細 書

光触媒性酸化物含有組成物、薄膜および複合体

技 術 分 野

本発明は、光触媒能を十分に高い水準に維持し、経時増粘が極めて少なく作業性に優れた特徴を有し、薄膜形成材料として基材にコーティングした場合に良好な接着性を示す光触媒性酸化物含有組成物に関する。

背 景 技 術

酸化チタンなどの酸化物の光触媒作用を利用した研究開発が、近年盛んに行われている。有害物質の除去による防汚、大気中のアンモニア、硫黄化合物などの分解浄化、細菌類の殺菌などの優れた機能を持ち、多様な分野での応用が期待されている。

光触媒能を有する（以下、光触媒性という）酸化物粒子の形態は、利用目的によりバルク粒子、ゾル、薄膜などとさまざまである。実用的見地からみると、取り扱いの容易なことから薄膜にされる場合が多い。

光触媒性酸化物粒子を薄膜化する方法としては、例えば、金属のアルコキシドからゾルゲル法によってガラス表面に光触媒性酸化物薄膜を形成する方法が知られている。

しかしながら、このゾルゲル方法は、出発原料が高価であり、また、多量の有機溶剤を使用するため、作業環境などの安全上の問題があった。また、薄膜を金属酸化物にして強固にガラス表面に接着するには高温での処理を必要とするため、光触媒膜を形成すべき基材は耐熱材料に限定され、用途拡大の妨げとなっていた。

光触媒性酸化物粒子をバインダーを介して基材に接着させる試みとして、例えば、特開平 8-164334 には、加水分解性珪素化合物の加水分解物をバインダーとする塗膜形成性組成物が、また、特開平 9-188850 には、シロキサンポリマーあるいはシリケートとからなる塗膜形成要素と、加水分解性シラン誘

2

導体モノマーとをバインダーとするコーティング組成物が提案されている。しかしながら、いずれも加水分解性珪素化合物を用いるため、加水分解が徐々に起って縮重合反応が進み、その結果、組成物の保管中における接着力の低下や粘度上昇を招き、ポットライフ（可使時間）が短いなどの問題点を残していた。

光触媒性酸化物薄膜をガラス、プラスチックなどの基材に担持固定して、光触媒能を役立てようという試みは、上記のように、種々なされているが、要求される諸特性のレベルは高く、それらをバランスよく満足するものはいまだ見出されていない。

発明の開示

本発明の目的は、光触媒性酸化物の光触媒能を十分に高い水準に維持し、経時増粘が極めて少なく作業性に優れ、薄膜形成材料として基材にコーティングした場合に良好な接着性を示す光触媒性酸化物含有組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記の光触媒性酸化物含有組成物から形成される薄膜を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記の光触媒性酸化物含有組成物を基材表面に塗布して形成してなる、透明で基材によく密着結合し、容易に剥離しない薄膜と基材とからなる複合体を提供することにある。

本発明者らは、薄膜形成材料として好適な光触媒性酸化物含有組成物について種々検討したところ、特定のジルコニウム化合物を添加した光触媒性酸化物含有組成物が、光触媒能を十分に高い水準に維持し、経時増粘が極めて少なく作業性に優れ、良好な接着性を示す薄膜形成材料として好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、光触媒能を有する酸化物粒子、溶媒可溶性ジルコニウム化合物、および溶媒を含有する組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、上記の光触媒性酸化物含有組成物から形成される薄膜が提供される。

さらに、本発明によれば、上記光触媒性酸化物含有組成物を基材表面上に塗布

して形成されてなる薄膜と基材との複合体が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる光触媒性酸化物粒子は、結晶の伝導体と価電子帯の間のバンドギャップよりも大きなエネルギーをもつ光を照射すると、有機化合物の酸化還元反応に対し触媒活性を示す金属酸化物からなる。

上記のような光触媒性を示す金属化合物の具体例としては、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、ブルーカイト型酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化すず、酸化亜鉛、酸化鉄などが挙げられる。

上記の光触媒反応は、酸化物粒子の表面付近でおこるため、光触媒活性の見地からは酸化物粒子は微細なものが好ましいが、平均粒径が $0.005\mu\text{m}$ より小さいものは製造が難しい。従って、通常、平均粒径が $0.005\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは平均粒径が $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲のものが用いられる。

その比表面積は好ましくは $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である。

光触媒性金属酸化物の中でも、酸化チタンは、上記のような微粒子が手に入りやすく、また、無害で化学的に安定であることから、最も好適に用いられる。酸化チタンは公知の方法で得られるものが制限なく用いることができる。加水分解で酸化チタンを得る場合には、加水分解により生成した酸化チタン含有ゾルを用いることもできる。また、このゾルから酸化チタン微粒子の粉末を得、これを溶媒に分散させて用いることもできる。その他酸化チタン微粒子は公知の気相法で得られたものでもよい。特に好ましい酸化チタン微粒子を得る方法は、操作し易く、かつ安価であることから塩化チタンまたは硫酸チタンを加水分解する方法である。

加水分解方法は特に制限はないが、加水分解槽に還流冷却器を取付け、蒸発するガスを凝縮させて加水分解槽に還流する方法が望ましい。この方法により調製される酸化チタン粒子は分散性および薄膜にした場合の透明性が良好である。

組成物中の光触媒性酸化物の配合量は、前記組成物の合計量に対し $1\sim 25$ 重量%の範囲が好ましい。 1 重量%未満では、光触媒能が十分でなく、また、 25

重量%を超えると、酸化物粒子の分散性が低下し粘度の増加をもたらす、組成物の不安定化を招くので好ましくない。

本発明で用いるジルコニウム化合物は、光触媒性酸化物含有組成物を基材に塗布した際にバインダーとして作用するものであって、水または有機溶剤に溶解するジルコニウム化合物ならばいずれでもよい。

水溶性ジルコニウム化合物としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウムなどの酸性水溶液を形成するもの、および、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、リン酸ナトリウムジルコニウムなどのアルカリ性水溶液を形成するものが挙げられ、また、有機溶剤に溶けるジルコニウム化合物としてはプロピオン酸ジルコニウムなどが挙げられる。特に、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムなどの水溶性ジルコニウム化合物は、有機溶剤を用いずに組成物を調製できるので作業環境の面から好ましい。

また、水酸基、炭酸基、アルキルカルボキシ基の少なくとも一つを有するジルコニウム化合物の錯体および錯塩、またはそれらの高分子ジルコニウム化合物を用いることもできる。この高分子ジルコニウム化合物は市販されている（例えば、Magnesium Elektron Ltd. 製、詳細は同社のData Sheet 150, Sep. 1985に記載されている）。

ジルコニウム化合物は単独で用いても、または2種以上を組合せて用いてもよい。また、ジルコニウム化合物は光触媒性酸化物含有組成物の調製時に出発原料として用いられるが、組成物の調製後に水や有機溶剤と反応して別の化合物となってもよい。

水分散光触媒性酸化物ゾルを用いる場合は、pHショックを起こさぬよう、水分散光触媒性酸化物ゾルが酸性の場合は、酸性を示すジルコニウム化合物を用いることが好ましく、また、水分散光触媒性酸化物ゾルがアルカリ性の場合は、アルカリ性を示すジルコニウム化合物を用いることが好ましい。また、酸性ゾルにアルカリを添加したり、アルカリ性ゾルに酸を添加してジルコニア化合物と混合

することも可能である。

光触媒性酸化物粒子に対するジルコニウム化合物の配合量は、光触媒性酸化物粒子100重量部に対し、ジルコニウム化合物を ZrO_2 に換算した重量比で3～200重量部の範囲が好ましい。ジルコニウム化合物が3重量部未満では、基板上に形成された薄膜が基板に固着化する結合力が弱くなる。光触媒性酸化物粒子に対するジルコニウム化合物の相対的量が増大すると光触媒能が低下し、200重量部を超えると光触媒能がかなり低下する。また、光触媒性酸化物粒子が酸化チタンである場合、ジルコニウム化合物と酸化チタンとの割合を変えることによって、紫外線照射による接触角の変化の程度を制御することができる。以上のことから、より好ましい配合量は5～60重量部の範囲である。

本発明の光触媒性酸化物含有組成物の調製に用いられる溶媒は水および／または有機溶剤である。有機溶剤は親水性のものが好ましい。親水性有機溶剤として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの一価アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、エチルセロソルブなどのセロソルブ類が挙げられる。これらは、単独でも2種類以上を混合してもよいが、組成物の安定性、基材の種類、成膜時の乾燥条件、経済性などを考慮して決めることが好ましい。

本発明の組成物は光触媒能を有する酸化物粒子、溶媒可溶性ジルコニウム化合物および溶媒から主としてなるが、さらに種々の添加剤を含有していてもよい。例えば、組成物の成膜形成性を高めるために、グリセリン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリエチレングリコールなどの増粘剤、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸などの分散剤などを含有することができる。また必要に応じて、表面に付着した細菌類を暗所においても殺菌するため、銀、銅などの金属粒子を添加してもよく、また、光触媒活性を高めるため、パラジウム、白金などの白金族金属を添加してもよい。これらの添加剤は、それぞれ、10～10000ppm程度の量で用いられる。

本発明の組成物は、上記の光触媒性酸化物粒子、溶媒可溶性ジルコニウム化合

物および溶媒、さらに必要により上記の各種添加剤を添加し、攪拌することにより調製され、そのままで保管が可能で保存安定性もよい。

本発明に係る組成物を各種の材料および成形体からなる基材に塗布し、基材の表面に光触媒性酸化物薄膜を形成させることができる。基材としては、ガラス、プラスチック、セラミックス、金属、木材、紙、コンクリートなどほとんど際限なく対象とすることができ、特にガラスが好適である。また、電灯や照明器具なども基材として適している。この場合、該組成物内の溶媒として水と有機溶剤との混合系が好適である。

基材表面上に形成する薄膜の膜厚は、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲が好適である。 $0.05 \mu\text{m}$ より薄いと、光触媒能が十分でなく、また、光触媒反応は表面付近で起こるので、 $2 \mu\text{m}$ を超える膜厚は剥離し易く、また経済性の面から好ましくない。

本発明に係る組成物を基材表面に塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、フローコート法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、刷毛塗り法など公知の方法のいずれも採用できる。また、酸化物粒子による基材の劣化を防ぐため、塗布に先立って、あらかじめシリカ、フッ素樹脂などをアンダーコートすることによって中間層を形成してもよい。

塗布した後、塗膜は硬化せしめられる。硬化方法としては、室温放置、熱処理などが挙げられる。硬化温度は、 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲である。硬化時間は、溶剤にもよるが、一般に、 100°C の場合は10分程度でよい。耐熱性基材の場合には、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ で熱処理し、光触媒性酸化物粒子を焼結させることも可能である。

以下、実施例によって具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

水分散酸化チタンゾルの調製

四塩化チタン（純度99.9%）に水を加え、四塩化チタン濃度が0.25モル／リットル（酸化チタン換算2重量%）となるように溶液を調製した。この時、水溶液の液温が 50°C 以上に上昇しないように冷却装置で氷冷した。次に、この

水溶液 1 リットルを還流冷却器付きの反応層に装入し、沸点付近 (104℃) まで加熱し、60 分間保持して加水分解し、水分散酸化チタンゾルを調製した。デカンテーションによって濃縮した後、旭化成工業 (株) 製電気透析装置 G3 を用いて酸化チタン濃度 25 重量%、pH 5.5 の水分散酸化チタンゾルを得た。この一部を取って酸化チタンの粒径を電気泳動光散乱光度計で調べたところ、平均粒子径は $0.05 \mu\text{m}$ 、比表面積は $122 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

この酸化チタンゾルを用いて次のようにコーティング液 (組成物) を調製した。

実施例 1

上記酸性水分散酸化チタンゾルに塩酸を加え、酸化チタン濃度 20 重量%、pH 4 とした。次に、このゾル 20 g に酢酸ジルコニウム水溶液 (ZrO_2 として 22 重量% 含有) 6 g と純水 28 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (重量比) は 33% となった。

実施例 2

上記酸性水分散酸化チタンゾルに水を加え、酸化チタン濃度 20 重量%、pH 5.5 とした。次に、このゾル 20 g に酢酸ジルコニウム水溶液 (ZrO_2 として 22 重量% 含有) 10 g と純水 24 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (重量比) は 55% となった。

実施例 3

上記酸性水分散酸化チタンゾルに硝酸を加え、酸化チタン濃度 20 重量%、pH 3.5 とした。次に、このゾル 20 g に酢酸ジルコニウム水溶液 (ZrO_2 として 20 重量% 含有) 8 g と純水 27 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (重量比) は 40% となった。

実施例 4

上記酸性水分散酸化チタンゾルに水とエタノールを加え、酸化チタン濃度 10 重量%、pH 5.5 とした。次に、このゾル 40 g にヒドロキシ塩化ジルコニウム水溶液 (ZrO_2 として 20 重量% 含有) 10 g と純水 10 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (重量比) は 50% となった。また、水とエタノールの比率は 25 : 75 (重量比) と

なった。

実施例 5

実施例 4 において、酸性水分散酸化チタンゾルの代わりに、市販のアナターゼ型酸化チタン粒子(酸化チタン比表面積 $270 \text{ m}^2 / \text{g}$)を用いて濃度 30 重量%、 $\text{pH} 1.5$ の酸性水分散酸化チタンゾルを用意し、この酸化チタンゾル 13.3 g にヒドロキシ塩化ジルコニウム水溶液 (ZrO_2 として 20 重量%含有) 9 g とエタノール 20 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{ZrO}_2 / \text{TiO}_2$ (重量比) は 45 % となった。また、水とエタノールの比率は 10 : 90 (重量比) となった。

実施例 6

上記酸性水分散酸化チタンゾルにアンモニアとメチルアルコールを加え、酸化チタン濃度 20 重量%、 $\text{pH} 9$ のアルカリ性水分散ゾルとした。次に、このゾル 20 g に酢酸ジルコニウム・アンモニウム水溶液 (ZrO_2 として 20 重量%含有) 8.5 g とメチルアルコール 10 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{ZrO}_2 / \text{TiO}_2$ (重量比) は 42.5 % となった。また、水とメタノールの比率は 15 : 85 (重量比) となった。

実施例 7

上記酸性水分散酸化チタンゾルに塩酸とエチルアルコールを加え、酸化チタン濃度 20 重量%、 $\text{pH} 4$ とした。次に、このゾル 20 g にヒドロキシ塩化ジルコニウム水溶液 (ZrO_2 として 20 重量%含有) 4 g とエチルアルコール 10 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{ZrO}_2 / \text{TiO}_2$ (重量比) は 20 % となった。また、水とメタノールの比率は 25 : 75 (重量比) となった。

比較例 1

酸化チタン濃度 20 重量%、 $\text{pH} 2$ の水分散酸化チタンゾル 20 g にテトラエトキシシラン 5 g、エタノール 10 g、イソプロパノール 20 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ (重量比) は 35 % となった。

比較例 2

酸化チタン濃度 20 重量%、pH 4 の水分散酸化チタンゾル 20 g にテトラメトキシシラン 5.2 g、メタノール 10 g、純水 20 g を加え、コーティング液を調製した。その結果、コーティング液の $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ （重量比）は 50 % となった。

比較例 3

酸化チタン濃度 20 重量%、pH 2 の水分散酸化チタンゾル 20 g に純水 30 g を加えてコーティング液を調製した。

成 膜

実施例、比較例それぞれのコーティング液 2 ml を 76×26 mm のソーダライムガラスに塗布し、垂直に 10 分間保持して余分なコーティング液を流下除去した。150℃に設定した乾燥機中で 10 分間保持して塗膜を硬化せしめた。かくして得られた酸化チタン薄膜について、下記測定法に準拠して、透明性、光触媒能、密着性、付着性、鉛筆硬度、増粘率（経時粘度安定性）および水の接触角変化を測定した。その結果を表 1 に示す。

また、室温で 30 日保存した実施例、比較例それぞれのコーティング液から同様にして得た酸化チタン薄膜について同様に各種評価を行った。これらの結果を表 2 に示す。

透明性は、（有）東京電色技術センター社製のヘイズメーター（JIS K 6718 準拠）で測定し、下記 3 段階で評価した。

A：ヘイズ率 2.0 % 未満

B：ヘイズ率 2.0 % 以上 5.0 % 未満

C：ヘイズ率 5 % 以上

光触媒能は、赤インク数滴を基板に塗布し、ブラックライト（365 nm）を紫外線強度 2.1 mW/cm^2 で 30 分間照射し、赤インクの退色を目視により下記 3 段階で判断した。

A：良く退色している

B：退色していない部分がある

10

C : 退色していない

基板との密着性は、水拭き試験、またはアルコール拭き試験によって評価した。すなわち、水あるいはアルコールでぬらしたキムワイプ（クレシア社製）でソーダライムガラス基板を10往復してこすった後、次いで乾いたキムワイプで10往復させて拭き取った後の塗膜の状態を目視により下記3段階で評価した。

A : 塗膜にキズがない

B : 塗膜にキズがついている部分がある

C : 塗膜に剥離がみられる

付着性試験はJIS K5400に準拠した碁盤目テープ法で行った。切り傷間隔1mm、ますめ数100で行った。

コーティング液の経時粘度安定性は、調製日当日と室温で30日放置した後のコーティング剤の動粘度を、キヤノンフエンスケ粘度計（JIS K2283準拠）でそれぞれ測定し、増粘率により判断した。

A : 増粘率5%未満

B : 増粘率50%未満

C : ゲル化または分離により測定不能

紫外線照射前後の水の接触角の変化は、次のようにして測定した。すなわち、薄膜にブラックライト（東芝製、20W、紫外線強度 $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$ ）で1時間紫外線を照射し、照射前後の水の接触角を協和界面科学（株）製、接触角計CA-D型にて測定した。測定環境は25℃、70RT%とした。

鉛筆硬度は鉛筆硬度試験法（JIS K5400）により測定した。

表 1

調製当日の評価結果

実施例No. 比較例No.	バインダー	バインダー/TiO ₂ 比 (重量比)	特 性						接触角 (°)	
			透明性	光触媒能	密着性	付着性	鉛筆硬度	増粘率	照射前	照射後
実施例1	ZrO ₂	33%	A	A	A	A	4H	A	50	10
実施例2	ZrO ₂	55%	A	A	A	A	5H	A	55	24
実施例3	ZrO ₂	40%	A	A	A	A	4H	A	45	16
実施例4	ZrO ₂	50%	A	A	A	A	5H	A	51	20
実施例5	ZrO ₂	45%	B	A	A	A	3H	A	43	18
実施例6	ZrO ₂	43%	B	A	A	B	3H	B	40	15
実施例7	ZrO ₂	20%	A	A	A	A	3H	A	42	4
比較例1	SiO ₂	35%	A	B	B	C	2H	C	68	6
比較例2	SiO ₂	50%	A	C	A	A	3H	C	75	8
比較例3	なし	0%	A	A	C	C	B	A	40	7

表 2

室温30日間保存後の評価結果

実施例No. 比較例No.	バインダー	バインダー/ TiO ₂ 比 (重量比)	特 性					接触角 (°)	
			透明性	光触媒能	密着性	付着性	鉛筆硬度	増粘率	照射前 照射後
実施例1	ZrO ₂	33%	A	A	A	A	4H	A	52 11
実施例2	ZrO ₂	55%	A	A	A	A	5H	A	53 20
実施例3	ZrO ₂	40%	A	A	A	A	4H	A	48 14
実施例4	ZrO ₂	50%	A	A	A	A	5H	A	53 18
実施例5	ZrO ₂	45%	B	A	A	A	3H	A	40 16
実施例6	ZrO ₂	43%	B	A	A	B	3H	B	41 12
実施例7	ZrO ₂	20%	A	A	A	A	3H	A	38 5
比較例1	SiO ₂	35%	C	C	C	C	7B	C	66 5
比較例2	SiO ₂	50%	C	C	C	C	7B	C	69 6
比較例3	なし	0%	A	A	C	C	B	A	38 6

1 3

産業上の利用可能性

本発明によれば、光触媒能を十分に高い水準に維持し、経時増粘が極めて少なく作業性に優れたという特徴を有する光触媒性酸化物含有組成物を得ることができる。基材にこの組成物を塗布し硬化せしめた薄膜は透明で基材によく密着結合し、長期間にわたって基材に強固に結合して、光触媒能を示す。

本発明の光触媒性酸化物含有組成物から形成される薄膜は、紫外線の照射によって活性化し、特異な触媒作用を示す。従って、有害物質の除去による防汚作用、大気中のアンモニア、硫黄化合物などの分解浄化作用、細菌類の殺菌などの優れた機能を有する。

よって、セラミック、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材、繊維、コンクリートなど多種に亘る基材上に、上記の薄膜を形成せしめてなる複合体は多くの分野での利用が期待される。そのような複合体の具体例としては、高速道路用照明（防汚性）、高速道路用透明防音壁（防汚性）、脱NOX用防音壁（脱NOX能）、蛍光灯（室内空間の脱臭、防汚による照度低下防止）、蛍光灯器具（防汚性）、鏡、ゴーグル、レンズ、窓ガラス（親水性、防曇性）、道路用広告、カンバン、ガードレール、支柱（防汚性）、タイル（防汚性、抗菌性）、建材、外壁材、窓ガラスなどの建築外装材料や建造物（防汚性）、壁紙、窓枠（防汚性）、CRT、プラズマディスプレイ表示体（防汚性、防曇性）、液晶表示板などのプラスチック（防汚性）、自動車ボディ、電車、航空機、船舶などの金属製品およびその外装材（防汚性）、繊維製品（防汚性）などが挙げられる。

請求の範囲

1. 光触媒能を有する酸化物粒子、溶媒可溶性ジルコニウム化合物および溶媒を含有することを特徴とする組成物。
2. 光触媒能を有する酸化物粒子の平均粒子径が、 $0.005 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲である請求項1に記載の組成物。
3. 溶媒が水および親水性有機溶剤の中から選ばれた少なくとも一種である請求項1または2に記載の組成物。
4. 光触媒能を有する酸化物粒子が酸化チタンである請求項1～3のいずれかに記載の組成物。
5. ジルコニウム化合物が光触媒能を有する酸化物粒子100重量部に対して、 ZrO_2 に換算して、 $3 \sim 200$ 重量部含有されている請求項1～4のいずれかに記載の組成物。
6. 請求項1～5のいずれかに記載の組成物から形成されたことを特徴とする薄膜。
7. 膜厚が $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲である請求項6に記載の薄膜。
8. 請求項1～5のいずれかに記載の組成物を基材表面に塗布し、得られる薄膜を硬化せしめてなる、薄膜と基材との複合体。
9. 薄膜の膜厚が $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲である請求項8に記載の複合体。
10. 基材がセラミックス、金属、ガラス、プラスチック、紙、木材、コンクリート、電灯または照明器具である請求項8または9に記載の複合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/05374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C09D1/00, 185/00, B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C09D1/00, 185/00, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-40872, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 10 February, 1997 (10. 02. 97), Claims ; Par. Nos. [0001], [0006], [0015] (Family: none)	1-8
A	WO, 97/23572, A1 (TOTO Ltd.), 3 July, 1997 (03. 07. 97), Claims & EP, 869156, A1	1-8
PX	JP, 10-180118, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 7 July, 1998 (07. 07. 98), Claims (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 January, 1999 (22. 01. 99)

Date of mailing of the international search report
2 February, 1999 (02. 02. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/05374

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C 09 D 1/00, 185/00, B 01 J 35/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C 09 D 1/00, 185/00, B 01 J 35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-40872, A (日本化薬株式会社), 10. 2月. 1997 (10. 02. 97), 特許請求の範囲, 【0001】, 【0006】, 【0015】 (ファミリーなし)	1-8
A	WO, 97/23572, A1 (東陶機器株式会社), 3. 7月. 1997 (03. 07. 97), 請求の範囲 & EP, 869156, A1	1-8
PX	J P, 10-180118, A (住友金属工業株式会社), 7. 7月. 1998 (07. 07. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 01. 99

国際調査報告の発送日

02.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 田 とし子

印

4 J 8017

電話番号 03-3581-1101 内線 3458